



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310108454.2

[43] 公开日 2004 年 11 月 3 日

[11] 公开号 CN 1541757A

[22] 申请日 2003.11.6

[21] 申请号 200310108454.2

[71] 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

[72] 发明人 杨庆峰

[74] 专利代理机构 上海交达专利事务所

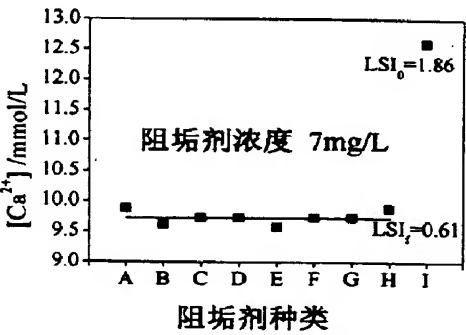
代理人 毛翠莹

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 反渗透浓缩液中阻垢剂的电芬顿氧化方法

[57] 摘要

一种反渗透浓缩液中阻垢剂的电芬顿氧化方法，采用电芬顿法对含有阻垢剂的反渗透浓缩液进行处理，阳极采用铁板，阴极采用多孔石墨，阴极利用空气泵通空气，反渗透浓缩液在搅拌下进行电解，电解后加入硫酸铝进行搅拌混凝，混凝结束后将溶液过滤，即得到处理后的反渗透浓缩液。本发明利用电芬顿过程产生的二价铁离子和双氧水反应生成的强氧化剂氢氧自由基来氧化破坏掉反渗透浓缩液中的阻垢剂，使溶液中高过饱和度的成垢离子失稳，然后通过溶液混凝，使浓缩液中的成垢盐类如  $\text{CaCO}_3$  等析出而降低溶液的结垢趋势，从而可将浓缩液作为进水重新利用，达到了浓缩液资源化目的，提高了反渗透系统水回收率。



1. 一种反渗透浓缩液中阻垢剂的电芬顿氧化方法, 其特征在于采用电芬顿法对含有 $-\text{COOH}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOR}$ 基团的阻垢剂的反渗透浓缩液进行处理, 阳极采用铁板, 阴极采用多孔石墨, 阴极利用空气泵通空气, 气体流量为  $0.03-0.12\text{m}^3/\text{h}$ , 反渗透浓缩液在搅拌下进行电解, 电解电压为  $5\text{V}$ , 时间为  $30-60$  分钟, 电解结束后加入  $200\text{mg/L}$  的硫酸铝进行混凝, 溶液先在  $300$  转/分钟下进行搅拌混凝, 使混凝剂和溶液充分混合后将搅拌速率降为  $50$  转/分钟进行混凝  $5$  分钟, 混凝结束后, 将溶液过滤, 即得到处理后的反渗透浓缩液。

## 反渗透浓缩液中阻垢剂的电芬顿氧化方法

### 技术领域：

本发明涉及一种反渗透浓缩液中阻垢剂的电芬顿（Fenton）氧化方法，采用电芬顿法来降低反渗透浓缩液的结垢趋势，提高反渗透系统水回收率，实现浓缩液资源再利用。属于环境科学中废水处理技术领域。

### 背景技术：

反渗透（RO）脱盐广泛地应用在苦咸水和海水淡化、医药生产、电子工业高纯水、饮料用水、化工生产等工业领域。和蒸馏法脱盐相比，反渗透具有能耗低，运行操作简便，无再生废液排放，系统占地面积小，运行费用经济等突出优点。随着制膜技术的改进、能量回收系统的开发、预处理技术的改进以及对高低盐度进水的广泛适用性，反渗透脱盐成本逐年明显下降，反渗透工艺在经济、技术上的竞争力不断增强，将成为21世纪脱盐领域的主导高新技术之一。

在反渗透系统长时间的运行中，膜的结垢是一个十分棘手的问题，它的出现造成了反渗透装置产水量的大幅下降，限制了该技术更广泛的应用。为了克服结垢问题，一般反渗透系统在运行时都在进水中添加阻垢剂，以将成垢离子维持在较高的过饱和度而不结垢，从而提高了水的回收率。

反渗透系统的回收率达到一定程度后，若再继续提高回收率，溶液中的成垢离子由于浓度已高度过饱和，阻垢剂已不能将其维持在不结垢状态，它们将在膜上结垢析出，故此时只有将浓缩液排放。即使采用了浓缩液循环技术也将有最终浓缩液的排放。对反渗透的最终排放液，目前一直没有被很好地利用，一般就直接被排放掉了，造成了水资源的浪费。实际上，由于反渗透进水都经过了严格的预处理，故浓缩液的水质也很高。浓缩液含有较高的盐份，特别是 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 等成垢离子浓度高，具有较大的结垢趋势，即较高的LSI值（朗格利尔饱和指数），易于结垢而不能继续利用。

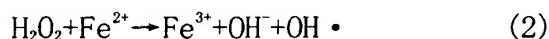
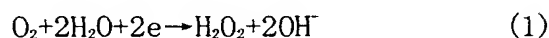
### 发明内容：

本发明的目的在于针对现有技术的不足，提供一种反渗透浓缩液中阻垢剂的电芬顿氧化方法，可降低反渗透浓缩液的结垢趋势，使其作为进水重新利用。

为实现这样的目的，本发明的技术方案中，采用一种电化学氧化法即电芬顿法，对反渗透浓缩液进行处理，利用该电化学过程产生的二价铁离子（ $\text{Fe}^{2+}$ ）和双氧水（ $\text{H}_2\text{O}_2$ ）反应生成的强氧化剂——羟基自由基（ $\text{OH}\cdot$ ）来氧化破坏掉反渗透浓缩液中的阻垢剂，使溶液中高过饱和度的成垢离子失稳，然后通过溶液混凝，使浓缩液中的成垢盐类如 $\text{CaCO}_3$ 等析出而降低溶液的结垢趋势，从而可将浓缩液作为进水重新利用，提高反渗透系统水回收率。

在本发明的电芬顿法中，阳极采用铁板，阴极采用多孔石墨，阴极利用空气泵通空气，气体流量为 $0.03-0.12\text{m}^3/\text{h}$ ，对反渗透浓缩液进行电解，电解电压为 $5\text{V}$ ，时间为 $30-60$ 分钟，溶液在搅拌下进行电解。

电解时，在阳极上发生铁的溶解，生成 $\text{Fe}^{2+}$ ，在阴极上发生（1）式所示的反应而生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ ，电生成的 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 进行（2）式的芬顿反应，原位生成强氧化剂—— $\text{OH}\cdot$ ，它具有 $2.8\text{V}$ 的标准电极电位，几乎能氧化所有的阻垢剂有机物。



经过电解处理，浓缩液中的阻垢剂已被破坏，高度过饱和浓缩液中的成垢离子已自动生成晶体颗粒悬浮在溶液中，此时浓缩液变得混浊。为了高效地除去这些悬浮结垢颗粒，本发明采用混凝的方法：即在电解结束后，加入 $200\text{mg/L}$ 的硫酸铝进行混凝。混凝时，溶液先在 $300$ 转/分钟下进行搅拌混凝半分钟，使混凝剂和溶液充分混合，之后将搅拌速率降为 $50$ 转/分钟，再进行混凝 $5$ 分钟，使形成的矾花充分长大。混凝结束后，将溶液过滤，除去沉淀的矾花，即得到处理后的反渗透浓缩液，此浓缩液的结垢趋势已大大降低，可以作为反渗透系统的进水重新利用。

对处理后的反渗透浓缩液进行离子浓度分析，并计算LSI（Langelier朗格利尔饱和指数）值，结果表明溶液结垢趋势大大降低，可降到 $\text{LSI}=0.6$ 左右。

本发明方法采用的反渗透浓缩液的盐浓度高，其导电性好，用电解法处理时可降低能耗。电芬顿产生的 $\text{OH}\cdot$ 氧化性强，处理阻垢剂的效率高，速度快，可将浓缩液中的阻垢剂氧化掉，大大降低浓缩液的结垢趋势；处理过程自动产生 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ ，

无需添加化学试剂，成本低廉；处理过程环境友好，无有害物质的排放，处理后的浓缩液可作为进水重新利用，实现浓缩液资源化，提高反渗透系统水回收率。

#### 附图说明：

图1为本发明实施例1的处理结果。

图2为本发明实施例2的处理结果。

#### 具体实施方式：

以下结合附图和实施例对本发明的技术方案作进一步描述。

##### 实施例1

称取0.72克 $\text{NaHCO}_3$ ，1.18克 $\text{CaCl}_2$ ，0.22克 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，0.228克 $\text{NaNO}_3$ ，置于800毫升蒸馏水中，配制成浓缩液，其初始pH为7.8，初始 $\text{LSI}_0$ 为1.86。加入阻垢剂，阻垢剂浓度为7mg/L。

电解阳极采用铁板，阴极采用多孔石墨，两个电极的面积皆为 $45\text{cm}^2$ 。阴极利用空气泵通空气，空气流量为 $0.12\text{m}^3/\text{h}$ ，电解电压为5V，时间为30分钟，溶液在搅拌下进行电解。电解后加入200mg/L的硫酸铝进行混凝过滤，得到处理后的浓缩液。混凝时，300转/分钟下进行混凝半分钟，接着在50转/分钟下进行混凝5分钟。

对8种不同的商业阻垢剂进行了电芬顿氧化，这些阻垢剂分别以字母A至H表示，含有 $-\text{COOH}$ ， $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{SO}_3\text{H}$ ， $-\text{COOR}$ 等活性基团。

图1为8种阻垢剂经电芬顿处理后的结果，由图可知浓缩液的 $\text{LSI}_r$ 降为0.61，说明阻垢剂已被氧化，且8种阻垢剂的处理结果基本相同，说明 $\text{OH} \cdot$ 氧化阻垢剂时效率高，没有选择性，因此本发明对阻垢剂的处理具有通用性。

##### 实施例2

称取1.712克 $\text{NaHCO}_3$ ，2.458克 $\text{CaCl}_2$ ，0.414克 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，0.428克 $\text{NaNO}_3$ ，置于800毫升蒸馏水中，配制成浓缩液，其初始pH为7.8，初始 $\text{LSI}_0$ 为2.44。分别加入3种阻垢剂A、B和C进行电解，其浓度皆为21mg/L。

电解阳极采用铁板，阴极采用多孔石墨，两个电极的面积皆为 $45\text{cm}^2$ 。阴极利用空气泵通空气，空气流量为 $0.12\text{m}^3/\text{h}$ ，电解电压为5V，时间为30分钟，溶液在搅拌下进行电解。电解后加入200mg/L的硫酸铝进行混凝过滤，得到处理后的浓缩液。混凝时，300转/分钟下进行混凝半分钟，接着在50转/分钟下进行混凝5分钟。

电解结果如图2所示。由图可知，浓缩液的 $LSI_t$ 降为0.59，结垢趋势 $LSI$ 值降低了76%，处理效果明显，且3种阻垢剂的处理结果基本相同。这进一步说明 $OH\cdot$ 氧化阻垢剂时效率高没有选择性，本发明方法具有广普性。

### 实施例3

称取0.72克 $NaHCO_3$ ，1.18克 $CaCl_2$ ，0.22克 $MgSO_4\cdot 7H_2O$ ，0.228克 $NaNO_3$ ，置于800毫升蒸馏水中，配制成浓缩液，其初始 $pH$ 为7.8，初始 $LSI_0$ 为1.86。加入阻垢剂B，取3种浓度进行电解，分别为7、21和35mg/L。

电解阳极采用铁板，阴极采用多孔石墨，两个电极的面积皆为 $45cm^2$ 。阴极利用空气泵通空气，空气流量为 $0.03m^3/h$ ，电解电压为5V，时间为30分钟，溶液在搅拌下进行电解。电解后加入200mg/L的硫酸铝进行混凝过滤，得到处理后的浓缩液。混凝时，300转/分钟下进行混凝半分钟，接着在50转/分钟下进行混凝5分钟。

经溶液离子分析，计算得处理后浓缩液的 $LSI_t$ 分别降为0.58、0.62和0.70，说明溶液的结垢趋势已大大下降。同时可知阻垢剂浓度的变化对电芬顿氧化处理的效果影响不大，说明过程生成的 $OH\cdot$ 的氧化能力很强。

### 实施例4

称取0.72克 $NaHCO_3$ ，1.18克 $CaCl_2$ ，0.22克 $MgSO_4\cdot 7H_2O$ ，0.228克 $NaNO_3$ ，置于800毫升蒸馏水中，配制成浓缩液，其初始 $pH$ 为7.8，初始 $LSI_0$ 为1.86。加入阻垢剂为C，浓度为7mg/L。

电解阳极采用铁板，阴极采用多孔石墨，两个电极的面积皆为 $45cm^2$ 。阴极利用空气泵通空气，空气流量为 $0.03m^3/h$ ，电解电压为5V，时间分别为30分钟和60分钟，溶液在搅拌下进行电解。电解后加入200mg/L的硫酸铝进行混凝过滤，得到处理后的浓缩液。混凝时，300转/分钟下进行混凝半分钟，接着在50转/分钟下进行混凝5分钟。

经溶液离子分析，计算得处理后浓缩液的 $LSI_t$ 分别降为降为0.61和0.57，说明溶液的结垢趋势已大大下降。同时可见电解时间对电芬顿氧化处理的效果影响不大，说明过程生成的 $OH\cdot$ 的氧化能力很强，30分钟已基本完成对阻垢剂的氧化反应。

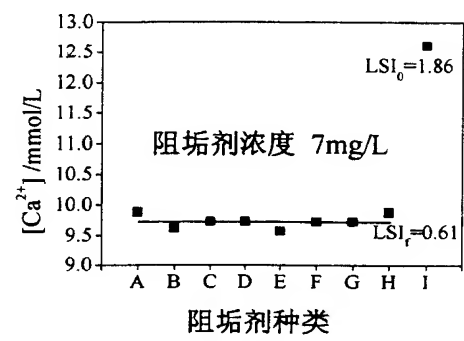


图 1

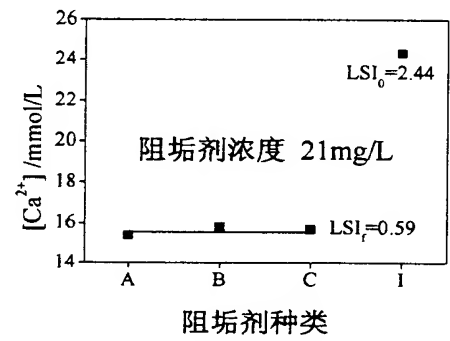


图 2